



⑩ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 199 38 786 A 1

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**B 08 B 3/08**  
H 01 L 21/84  
// G11B 5/84

⑩ Unionspriorität:  
P 10-357926 16. 12. 1998 JP  
P 11-028163 05. 02. 1999 JP

⑪ Anmelder:  
Morizane, Toshinori, Tokyo, JP; Miura-Denshi K.K.,  
Akita, JP

⑬ Vertreter:  
Tiedtke, Bühlung, Kinne & Partner, 80336 München

⑦ Erfinder:  
Morizane, Toshinori, Tokio/Tokyo, JP; Miura,  
Tetsurou, Akita, JP; Kazama, Kashio, Okaya,  
Nagano, JP; Mabuchi, Hirotaro, Nagano, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

④ Verfahren zur Hochpräzisionsreinigung von Glassubstraten

⑤ Obwohl durch Reinigung der Plattenoberfläche unter Verwendung einer sauren Substanz, umfassend eine anorganische Säure von Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, alkalische Komponenten entfernt werden können, um Verbindungen zu entfernen, die durch das Phänomen des Zerfallens auf einer Oberfläche einer Glassubstratplatte selbst nach der Verarbeitung in einem abschließenden Schleifschritt erzeugt werden, wird in diesem Falle umgekehrt durch die Behandlung unter Verwendung einer Säure einschließenden Lösung Ätzten oder Zerfallen verursacht, und die Oberflächenrauheit wird verschlechtert. Ferner wird ein neuer Reinigungsschritt benötigt, um die Säurekomponente zu entfernen, die auf der Oberfläche des durch die Behandlung unter Verwendung der Säure einschließenden Lösung hergestellten Glassubstrats verbleibt. Wenn die Reinigung unter Verwendung von Säure durchgeführt wird, verbleiben ferner hauptsächlich aus Säure bestehende Komponenten auf der Oberfläche oder dringen in die Mikrorisse des Glassubstrates ein. Durch auf der Oberfläche verbleibende Substanzen oder in die Mikrorisse eindringende Substanzen, insbesondere durch Filmablösen und Sputtern eines Magnetspeicherträgers, kann eine Ionenwanderung in dem Magnetspeicherträger verursacht werden, was zu einer Verschlechterung des S/N-Verhältnisses führen kann.

Angesichts der vorstehenden Situation wird ein Verfahren zur Hochpräzisionsreinigung eines Glassubstrates bereitgestellt, demzufolge ...

DE 199 38 786 A 1

DE 199 38 786 A 1

# DE 199 38 786 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Reinigen verschiedener Arten von Substraten von Platten, wie Magnetplatten (mit Quermagnetisierung), eine optische Platte, eine optomagnetische Platte und dergleichen, die als als Großspeicherträger von Computern verwendete Festplatten verwendet werden, ein Halbleiterglassubstrat, ein Flüssigkristallglassubstrat usw., insbesondere auf ein Verfahren zur Hochpräzisionsreinigung eines Glassubstrats zur Verhinderung des Auftretens von Korrosion, die in der Zeitdauer verursacht wird, in der es mit durch Zerfall einer Oberfläche durch Schleifmittel erzeugten Reststoffen (die Oberfläche wird zersetzt, indem sie durch Aussetzen an Luft oder Wasser oder an einen Zustand, in dem die Oberfläche in Stücke zersetzt wird, in Stücke zerbröckelt) sowie Alkalimetallkomponenten zurückbleibt.

In den letzten Jahren wurde als eine als Großspeicherträger von Computern verwendete Festplatte (Magnetplattensubstrat) weitverbreitet ein aus einer Aluminiumlegierung hergestelltes Substrat verwendet, dessen Oberfläche mit Nickelporphor beschichtet ist. In letzter Zeit wurden jedoch verhältnismäßig mehr Glassubstrate aufgrund der Bildung einer Festplatteneinheit mit geringer Größe und hoher Dichte, der niedrigen Flughöhe eines Magnetkopfs dafür, der Förderung des Stoßbeständigkeit und dergleichen verwendet.

Gemäß den verschiedenen Arten von Plattensubstraten, wie einer Magnetplatte (mit Quermagnetisierung), einer optischen Platte, einer photomagnetischen Platte und dergleichen und Plattensubstraten eines Halbleiterglassubstrats, eines Flüssigkristallglassubstrats und dergleichen, ist insbesondere die durch Ra (Rauigkeit) angegebene Rauigkeit der Schliffoberfläche eines Glassubstrats, das als Hochpräzisionsplattensubstrat verwendet wird, kleiner als 0,5 nm (5 Å).

Ferner ist auch im Fall eines Halbleiterglassubstrats (Photomaske usw.) oder eines Flüssigkristallglassubstrats hinsichtlich dessen Rauigkeit und Glätte eine Glattschleifspräzision von  $R_a \leq 0,5 \text{ nm}$  (5 Å) und  $R_p \leq 2 \text{ nm}$  (20 Å) entsprechend einer sehr dichten Bildung gefordert worden.

Wie vorstehend erwähnt, besteht der Grund für die Verwendung von Glas als Substratmaterial von verschiedenen Arten von Substraten von Platten, wie einer Magnetplatte, einer optischen Platte, einer photomagnetischen Platte und dergleichen und von verschiedenen Arten von Plattensubstraten eines Halbleiterglassubstrats, eines Flüssigkristallglassubstrats und dergleichen zunächst darin, daß die Glaszusammensetzung eine Zusammensetzung ist, die physikalisch und chemisch sehr stabil ist und daß eine glatte Oberfläche leicht erreicht wird.

Bei einer wie vorstehend erwähnten Platte, bei der aufgrund der Erfordernis der Oberflächenglattheit eine hohe Güte erforderlich ist, beispielsweise angesichts ihrer Bezeichnung mit Trägerauschen, das bei ihrer Verwendung als Magnetplatte erzeugt wird, wird das auf der Rauigkeit der Plattenoberfläche basierende Trägerauschen insbesondere durch die Oberflächenglattheit des Glassubstrats und die Feuchtigkeit, die bei einem Sputter-Schritt zum Aufbringen eines magnetischen Films adsorbiert wird, verursacht. Bezüglich der Feuchtigkeit gibt es den Fall, bei dem das Reinigungswasser beim Reinigen eines Substrats unmittelbar vor dem Eintreten in einen Schritt der Herstellung eines Trägers einen Rückstand bilden kann. Selbst wenn das Substrat bei seiner Herstellung vollständig getrocknet wird und die Feuchtigkeit entfernt wird, adsorbieren die Alkalikomponenten während der Zeitdauer, in der die Platte kontinuierlich verwendet wird, die Feuchtigkeit durch Hydrolyse durch die Anwesenheit von Alkalikomponenten auf der Oberfläche einer Platte in einer sehr kleinen Menge. Des weiteren verursacht die adsorbierte Feuchtigkeit eine Verschlechterung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses (signal to noise, S/N) der Platte, das ein Charakteristikum des Trägers ist.

Wenn die Alkalikomponenten durch das Zerfallsphänomen (einem Phänomen, bei dem die Oberfläche bei Aussetzen an Luft oder Wasser durch Zerkleinern in Stücke zersetzt wird) auf der Oberfläche des Glassubstrats vorhanden sind, wird ferner die Oberflächenrauhigkeit verschlechtert. Ferner diffundieren die Alkalikomponenten selbst in einen auf der Oberfläche des Glassubstrats gebildeten magnetischen Film, um dadurch eine Korrosion der Oberfläche der Platte zu verursachen.

Insbesondere wenn Natriumionen auf einer Oberfläche einer Platte vorhanden sind, wenn ein Film eines Speicherträgers bei der Herstellung der Platte gebildet wird, kommt es zum schlimmsten Fall der Verschlechterung einer Speicherträgerschicht. D. h., Vorsprünge wachsen auf der Oberfläche der Platte oder Vertiefungen in Form eines Kraters werden durch Erosion herbeigeführt, deren Wirkungen die Rauigkeit der Fläche beträchtlich beeinflussen.

Des weiteren erzeugt das Vorliegen dieser Alkalikomponenten bei der Herstellung einer Halbleiterplatte auch eine Änderung des Halbleiterwiderstands an sich, und teilweise fehlerhafte Abschnitte werden erzeugt, wodurch viele Probleme auftreten.

Bei der Herstellung eines Glassubstrats mit einer Oberflächenrauhigkeit  $R_a$  von etwa 1 bis 2 nm (10 bis 20 Å) muß die Gegenwart von Alkalikomponenten, Trägerresten, insbesondere die Gegenwart von Natriumionen, nicht groß berücksichtigt werden. Bei einem Glassubstrat mit einer Oberflächenrauhigkeit  $R_a$  von 0,5 nm (5 Å) oder niedriger, die in der Zukunft erforderlich sein wird, wird jedoch ein abschließender Schleifschritt notwendig, und durch diesen Schleifschritt entsteht an einer ausgesetzten Fläche davon ein an Alkalikomponenten reicher Zustand.

Des weiteren gibt es bei dem Plattensubstrat, das einem abschließenden Schleifschritt ausgesetzt wird, den Fall, daß häufig eine Anzahl von Mikrorissen (sehr kleinen Rissen) auftritt, und in diesem Fall dringt die vorstehend beschriebene Schleiflösung oder dergleichen in die Mikrorisse ein, und demzufolge wird nach einer langen Verwendungszeitdauer die Korrosion eines damit in Kontakt befindlichen Trägers verursacht.

Des weiteren gibt es den Fall, daß die Alkalikomponenten selbst nach dem Vornehmen eines abschließenden Schleifschritts auf der Oberfläche der Platte vorhanden sind, und es wird eine Oberfläche geschaffen, die durch Zerkleinern in Stücke durch Aussetzen an Luft oder dergleichen durch derartige Alkalikomponenten zersetzt ist (Zerfallsphänomen). Obwohl die Alkalikomponenten zur Entfernung von Verbindungen, die durch das Zerfallsphänomen verursacht wurden, durch Reinigen der Plattenoberfläche unter Verwendung einer sauren Substanz, umfassend eine anorganische Säure von Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder dergleichen, entfernt werden können, wird in diesem Fall umgekehrt durch eine Behandlung unter Verwendung einer die Säure einschließenden Lösung Ätzen oder Zerfall herbeigeführt, und die Oberflächenrauhigkeit wird verschlechtert. Des weiteren ist ein neuer Reinigungsschritt zum Entfernen der Säurekomponente notwendig, die auf der Oberfläche des Glassubstrats verbleibt, was durch die Behandlung unter

# DE 199 38 786 A 1

Verwendung der die Säure einschließenden Lösung verursacht wird.

Wenn eine Reinigung durch Säure ausgeführt wird, verbleiben ferner noch Komponenten hauptsächlich aus Säure auf der Oberfläche oder dringen in Mikrorisse des Glassubstrats ein, und durch auf der Oberfläche verbleibende Substanzen oder in Mikrorisse eingedrungene Substanzen wird insbesondere durch Filmablösung und Sputtern eines magnetischen Speicherträgers eine Ionenwanderung in einem magnetischen Speicherträgerfilm verursacht, die ebenfalls zu einer Veränderung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses führen kann. Dasselbe gilt ferner auch für ein Halbleiter- oder Flüssigkristallglassubstrat.

5

Die vorliegende Erfindung wird ausgeführt, um das vorstehend beschriebene Problem der herkömmlichen Technologie zu lösen. Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in dem Entfernen von Alkalionen auf einer Oberfläche eines Substrats durch Reinigen von Vorsprüngen und anhaftenden Stoffen, die durch den herkömmlichen abschließenden Reinigungsschritt verursacht werden, d. h. Vorsprünge und anhaftende Stoffe, die durch Erosion oder Korrosion in dem abschließenden Reinigungsschritt mit durch elektrische Polarisation erzeugtem anodisch elektrolysiertem Wasser (nachfolgend als "aktiviertes ionisches Wasser" oder "ionisches Wasser" bezeichnet) von einem Glassubstrat (einschließlich kristallisiertem Glas) nach dem Unterziehen des abschließenden Glätten durch Schleifen verursacht werden.

10

D. h., eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, bei einem Verfahren zur Hochpräzisionsreinigung eines Glassubstrats das Glassubstrat mit durch Zugabe von Elektrolyten hergestelltem aktiviertem ionischem Wasser zu reinigen und anhaftende Stoffe aus Alkalimetallen auf der Oberfläche des Substrats, die bei dem herkömmlichen Reinigungsschritt anhaften, sowie Zusammensetzungen, die durch in dem Reinigungsschritt verursachten Zerfall erzeugt werden, zu entfernen.

15

Des weiteren ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Alkalimetalle auf der Oberfläche eines Glassubstrats zu entfernen und gleichzeitig Reststoffe oder Verschmutzungen, die durch in einem Reinigungsschritt verursachten Zerfall erzeugt werden, durch Reinigen des Glassubstrats mit aktiviertem ionischem Wasser ("anodisch elektrolysiertem Wasser") mit einer elektrischen Polarisation, die durch Elektrolyse unter Zugabe einer Lösung von Elektrolyten wie Ammoniumsalzen oder dergleichen bereitgestellt wird, zu entfernen.

20

Ferner ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung die selektive Entfernung von Komponenten, die durch Zerfall auf der Oberfläche des Glassubstrats erzeugt werden, sowie von Alkalikomponenten durch Eintauchen des Glassubstrats in aktiviertes ionisches Wasser, das durch elektrische Polarisation erzeugt wird, für eine vorgegebene Zeitdauer nach den Herstellungsschritten des Glätten des Glassubstrats zu einer vorgegebenen Oberflächenrauhigkeit.

25

Diese Aufgaben werden durch ein Verfahren gemäß Patentanspruch 1 gelöst.

30

Speziell wird gemäß einem ersten Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Hochpräzisionsreinigung eines Glassubstrats bereitgestellt, wobei ein Substrat aus Glas (einschließlich kristallisiertem Glas) nach dem Glätten durch Schleifen in aktiviertes ionisches Wasser eingetaucht wird, das durch elektrische Polarisation erzeugt wird, bzw. durch das aktivierte ionische Wasser gereinigt wird, und in dem Reinigungsschritt nach dem Glätten des Glassubstrats durch Schleifen werden an einer Oberfläche des Glassubstrats haftende Alkalikomponenten und durch Zerfall zersetze Metallionen oder Ionen von Verbindungen von diesen entfernt.

35

Des weiteren wird gemäß einem zweiten Gegenstand der vorliegenden Erfindung das Verfahren zur Hochpräzisionsreinigung eines Glassubstrats gemäß dem ersten Gegenstand bereitgestellt, wobei die an der Oberfläche des Glassubstrats haftenden Metallionen, die durch Zerfall zersetzt sind, oder die Ionen von Verbindungen von diesen Alkalimetallionen sind.

40

Des weiteren wird gemäß einem dritten Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Hochpräzisionsreinigung eines Glassubstrats gemäß dem ersten Gegenstand bereitgestellt, wobei das aktivierte ionische Wasser anodisch elektrolysiertes Wasser ist.

45

Des weiteren wird gemäß einem vierten Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Hochpräzisionsreinigung eines Glassubstrats gemäß dem ersten Gegenstand bereitgestellt, wobei das aktivierte ionische Wasser anodisch elektrolysiertes Wasser mit einem pH von 2,0 bis 5,0 oder einem pH von 8,0 bis 11,0 ist.

50

Des weiteren wird gemäß einem fünften Gegenstand der vorliegenden Erfindung das Verfahren zur Hochpräzisionsreinigung eines Glassubstrats gemäß dem ersten Gegenstand bereitgestellt, wobei das durch elektrische Polarisation erzeugte aktivierte ionische Wasser anodisch elektrolysiertes Wasser unter Verwendung von Ammoniumsalzen (Ammoniumchlorid, Ammoniumcarbonat, Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat, Ammoniumhydroxid, Ammoniumphosphat und dergleichen) als bei einer Elektrolyse verwendeten Elektrolyte ist, einschließlich von irgendwelchen von H<sup>+</sup>-Ionen, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen und/oder Ionen von OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, und das erzeugt wird durch Wahl der Ammoniumsalze in Übereinstimmung mit den Arten der an der Oberfläche des Glassubstrats haftenden, durch Zerfall zersetzen Metallionen oder der Ionen von Verbindungen von diesen.

55

Die vorliegende Erfindung kann ferner umfassen: einen Schritt der Bearbeitung und des Schleifens eines Glassubstrats in vorgegebene Abmessungen und des Auflösen zur Entfernung von auf einer Oberfläche des Glassubstrats haftenden Alkalikomponenten durch normale Säure, einen abschließenden Schleifschritt zur Erzeugung einer Oberflächenrauhigkeit Ra des Glassubstrats von gleich oder weniger als 0,5 nm (5 Å), einen Schritt des Eintauchens des Glassubstrats in anodisch elektrolysiertes Wasser, das Wasserstoffionen (Oxoniumionen) mit einer vorgegebenen Konzentration einschließt, für eine vorgegebene Zeitdauer, einen Schritt des Reinigens des Glassubstrats durch reines Wasser und einen Schritt des Trocknens des Glassubstrats nach dem Reinigen des Substrats durch das reine Wasser.

60

Des weiteren wird elektrolysiertes Wasser verwendet, das insbesondere Ammoniumsalze als Elektrolyte bei der Elektrolyse einschließt.

65

Zu diesem Zweck besitzt die vorliegende Erfindung das Merkmal, daß das bei dem Präzisionsreinigen von Glassubstraten (Substraten aus Glas für eine Magnetplatte, Glas für einen Halbleiter, Glas für eine Kristallisation usw.) verwendete aktivierte ionische Wasser anodisch elektrolysiertes Wasser mit Ionen von irgendwelchen von H<sup>+</sup>-Ionen, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ionen, OH<sup>-</sup>-Ionen, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen, Cl<sup>-</sup>-Ionen, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen und PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Ionen in einem pH-Bereich von 2,0 bis 5,0 oder einem pH-Bereich von 8,0 bis 11,0 ist.

Fig. 1 zeigt ein Diagramm einer Skizze eines Geräts zur Erzeugung von elektrolysiertem Wasser;

# DE 199 38 786 A 1

Fig. 2(a) zeigt eine Ansicht einer Skizze eines Sprühreinigers, und Fig. 2(b) zeigt eine Ansicht einer Skizze eines Drehreinigers;

5 Fig. 3 zeigt eine AFM-Aufnahme (atomic force microscope, Kraftmikroskop), die einen Zustand mit Vorsprüngen auf der Oberfläche eines Substrats zeigt, welche durch Korrasion eines Glassubstrats erzeugt werden, nachdem es einer Reinigung mit normal reinem Wasser und einer Isopropylalkohol-Dampfbehandlung unterzogen worden ist;

Fig. 4 ist ein Diagramm, das als Meßergebnis zeigt, daß die durch Korrasion, durch Zerfall usw. auftretenden alkalischen Komponenten und Vorsprünge durch die Reinigung mit aktiviertem ionischem Wasser überwiegend entfernt werden und daß die Substratoberfläche abgeflacht wird;

10 Fig. 5 ist eine AFM-Aufnahme, die als Meßergebnis zeigt, daß die durch Korrasion, durch Zerfall usw. auftretenden alkalischen Komponenten und Vorsprünge durch die Reinigung mit aktiviertem ionischem Wasser überwiegend entfernt werden und daß die Substratoberfläche abgeflacht wird; und

Fig. 6 ist eine AFM-Aufnahme, die als Meßergebnis zeigt, daß die durch Korrasion, durch Zerfall usw. auftretenden alkalischen Komponenten und Vorsprünge durch die Reinigung mit aktiviertem ionischem Wasser überwiegend entfernt werden und daß die Substratoberfläche abgeflacht wird.

15 Es wird eine Ausführungsform zur Durchführung eines erfundungsgemäßen Verfahrens zur Hochpräzisionsreinigung eines Glassubstrats erläutert.

Zunächst wird gemäß der Ausführungsform das Folgende als Glaszusammensetzung für ein zu behandelndes Glasmaterialsubstrat eingesetzt.

20	SiO <sub>2</sub>	62,4
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,1
	Na <sub>2</sub> O	9,0
	K <sub>2</sub> O	9,0
25	MgO	3,0
	ZnO	12,0
	TiO <sub>2</sub>	0,6
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2
30	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3

Alle Zahlenwerte sind als Gewichtsprozente angegeben. Obwohl gemäß der Ausführungsform das Glasmaterialsubstrat mit der vorstehend beschriebenen Zusammensetzung verwendet wird, ist es ferner nicht auf die vorstehend beschriebene Zusammensetzung beschränkt, sondern ein geeignetes Glasmaterialsubstrat, beispielsweise ein kristallisiertes Glassubstrat, kann verwendet werden.

35 Die vorstehend beschriebenen Komponenten werden geschmolzen und das Glasmaterialsubstrat wird durch direkten Druck oder ein blattbildendes Verfahren zur Bereitstellung eines ultraeinheitlichen Glasmaterialsubstrats ohne Luftbläschen (ausschließlich Keimen) und ohne Schlieren gebildet. Danach wird ein Substrat in vorgegebene Abmessungen gefertigt, nachdem es einer Bearbeitung der inneren und äußeren Ränder sowie einem groben Schleifen und einem feinen

40 Schleifen unterzogen worden ist.

Anschließend wird das hergestellte Glasmaterialsubstrat unter Verwendung einer Schleifmittels aus sogenanntem kolloidalem Siliciumdioxid oder dergleichen, bei dem eine Partikelphase mit einer Größe von 1 bis 1000 nm (10 bis 10 000 Angström (Å)) in einer anderen Phase dispergiert ist, derart geschliffen, daß die Oberflächenrauhigkeit Ra des Glasmaterialsubstrats gleich oder niedriger als 0,5 nm (5 Å) wird.

45 Danach werden an der Oberfläche des Glassubstrats haftende Alkalialze gelöst, um sie durch normale Säure zu entfernen. Als Säure kann beispielsweise eine vorgegebene Konzentration an Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chromat, Perchlorat oder dergleichen verwendet werden. Des weiteren wird das abschließende Schleifen unter Verwendung von kolloidalem Siliciumdioxid ausgeführt, bis die Oberflächenrauhigkeit Ra des Glassubstrats gleich oder niedriger als 0,5 nm (5 Å) wird.

50 Des weiteren wird das Glassubstrat in anodisch elektrolysiertes Wasser (speziell elektrisch polarisiertes aktiviertes ionisches Wasser), das Oxoniumionen mit einer vorgegebenen Konzentration einschließt, für eine vorgegebene Zeitdauer eingetaucht.

55 Das anodisch elektrolysierte Wasser wird durch ein in Fig. 1 gezeigtes Gerät erzeugt. Fig. 1 zeigt eine Skizze eines Geräts zur Erzeugung von anodisch elektrolysiertem Wasser. In Fig. 1 bezeichnet das Bezugszeichen 1 einen Elektrolytbehälter mit einer Anode und einer Kathode, das Bezugszeichen 2 bezeichnet einen Elektrolytbehälter, das Bezugszeichen 3 bezeichnet einen Wasserreiniger (Ionenaustauscher) zum Herstellen von reinem Wasser aus Wasser von einer Wasserabzweigung 7, das Bezugszeichen 4 bezeichnet einen Reservebehälter für eine alkalische Lösung, das Bezugszeichen 5 bezeichnet einen Reservebehälter für eine saure Lösung und das Bezugszeichen 6 bezeichnet eine Gleichstromquelle zur Energiezuführung zu der Anode bzw. der Kathode.

60 Das in Fig. 1 gezeigte Gerät zur Erzeugung von anodisch elektrolysiertem Wasser nimmt das von der Wasserabzweigung 7 zugeführte Wasser auf, reinigt das Wasser durch den Wasserreiniger 3, fügt Elektrolyte in vorgegebenen Raten in den Elektrolytbehälter 2 zu, leitet das Wasser zu dem Elektrolytbehälter 1, legt über die Gleichstromquelle Spannung an die Kathode und die Anode an, um dadurch eine Elektrolyse auszuführen und speichert das kathodisch elektrolysierte Wasser und anodisch elektrolysierte Wasser in den jeweiligen Lösungsreservebehältern 4 und 5. Zu diesem Zweck sind die Elektrolysebedingungen der Gleichstromquelle 6 oder anderer folgendermaßen.

65 Zunächst wird als zu elektrolysiertes Wasser reines Wasser zugeführt, bei dem ein Ionenaustausch durch einen Ionenaustauscher oder ein ROC-Gerät stattgefunden hat. Die elektrische Leitfähigkeit wird in diesem Fall auf 2 µS/cm<sup>2</sup> oder niedriger eingestellt (ausschließlich alkalische Ionen).

DE 199 38 786 A 1

Zweitens werden als Elektrolyte grundsätzlich Ammoniumsalze verwendet, und Elektrolyte ohne alkalische Ionen werden verwendet. Insbesondere werden, wie später detailliert beschrieben wird, die zuzugebenden Elektrolyte in Übereinstimmung mit den zu entfernenden Gegenständen ausgewählt.

einstimmung mit den zu entfernenden Gegenständen ausgewählt.  
Drittens ist das Material des Elektrolytbehälters und der Elektroden, die verwendet werden, aus einer Titanbasis, die mit einer Legierung aus Platin (Pt) und Iridium (Ir) plattiert ist. Wenn die Elektrolyseleistung ungefähr 200 W beträgt, wird ferner eine Wirkung von einem Liter pro Minute auf der Säureseite und einem Liter pro Minute auf der Alkaliseite als Wasserliefermenge erzielt.

Viertens wird als pH-Bereich des bereitgestellten elektrolysierten Wassers ein elektrolysiertes Wasser mit einem pH von 2,0 bis 5,0 auf der Säureseite und einem pH von 8,0 bis 11,0 auf der Alkaliseite bereitgestellt.

Des weiteren wird fünfstens der pH und das Oxidations/Reduktionspotential des gelieferten elektrolysierten Wassers durch die Konzentration der Elektrolyte bestimmt. Zu diesem Zweck wird eine Einstellung durch Regeln der Geschwindigkeit einer (nicht dargestellten) Zuführpumpe in den Elektrolytbehälter 2 ausgeführt, um den pH-Wert und das Oxidations/Reduktionspotential durch Mischen von zwei Lösungen von saurem ionischem Wasser und alkalischem ionischem Wasser wie gewünscht bereitzustellen.

Wie vorstehend erwähnt, werden bei der Bildung des elektrolysierten Wassers als verwendete Elektrolyte Elektrolyte verwendet, die durch geeignete Verwendung von Ammoniumsalzen, beispielsweise Ammoniumchlorid, Ammoniumcarbonat, Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat, Ammoniumhydroxid, Ammoniumphosphat usw. und Mischen derselben in vorgegebenen Verhältnissen, erzeugt werden, und es wird anodisch elektrolysiertes Wasser verwendet, das nach dem Elektrolyseren der Lösung auf eine vorgegebene Weise auf der Seite der Anode bereitgestellt wird.

Obwohl entweder auf der sauren Seite oder auf der alkalischen Seite erzeugtes elektrolysiertes Wasser verwendet werden kann, wird bezüglich des anodisch elektrolysierten Wassers die Reinigung des Substrats durch Ausrichten auf Metallionen durchgeführt, und deswegen wird vorzugsweise auf der sauren Seite elektrolysiertes Wasser verwendet. Ferner können andere Ammoniumsalze in Abhängigkeit der Eigenschaften, wie dem Gehalt oder dergleichen, von anhaftenden Stoffen aus Verbindungen, die durch Zersetzen an dem Substrat haften, ausgewählt werden. Wenn beispielsweise durch Zersetzen zersetzte Metallionen oder Verbindungen von diesen auf der Oberfläche des Glassubstrats, insbesondere Alkalimetallionen von Natriumionen und Kaliumionen, an der Oberfläche des Glassubstrats haften, wird das anodisch elektrolysierte Wasser durch geeignete Wahl der Elektrolyte, so daß Ionen von  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  oder den gleichen eingeschlossen sind, hergestellt, um die Ionen zu entfernen.

Wenn beispielsweise durch Zerfallen zersetzte Metallionen oder Verbindungen von diesen auf der Oberfläche des Glassubstrats, insbesondere Alkalimetallionen von  $\text{Ce}^{2+}$ -Ionen, an der Oberfläche des Glassubstrats haften, wird das anschließend elektrolysierte Wasser ferner durch geeignete Wahl der Elektrolyte, so daß Ionen von  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  usw. eingeschlossen sind, gebildet um die Ionen zu entfernen.

sen sind, gebildet, um die Ionen zu entfernen.  
Wenn durch Zerfallen zersetzte Metallionen oder Verbindungen von diesen auf der Oberfläche des Glassubstrats, insbesondere Alkalimetallationen von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen und  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen, an der Oberfläche des Substrats haften, wird das anodisch elektrolysierte Wasser ferner durch geeignete Wahl der Elektrolyte, so daß Ionen von  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  usw. eingeschlossen sind, gebildet, um die Ionen zu entfernen.

sind, gebildet, um die Ionen zu entfernen.  
Hinsichtlich des anodisch elektrolysierten Wassers kann ferner beispielsweise anodisch elektrolysiertes Wasser mit  $\text{H}^+$ -Ionen,  $\text{NH}_4^+$ -Ionen,  $\text{OH}^-$ -Ionen,  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen,  $\text{Cl}^-$ -Ionen,  $\text{NO}_3^-$ -Ionen,  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen,  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ionen usw. mit einem pH von 2,0 bis 5,0 oder einem pH von 8,0 bis 1,0 durch geeignete Wahl der Konzentrationen der Elektrolyte durch eine einzelne Lösung oder eine Mischung aus einer Vielzahl von Lösungen (eine Mischung aus einer sauren Lösung und einer alkalischen Lösung, usw.) hergestellt werden.

anschließend wird das Glasmaterialsubstrat in anodisch elektrolysiertes Wasser mit den vorstehend genannten Ionenkonzentrationen für eine vorgegebene Zeitdauer eingetaucht, durch reines Wasser gereinigt und der sogenannten Sprühreinigung mit unter Druck stehendem Wasser oder der sogenannten Drehreinigung, bei der das Plattensubstrat selbst rotiert wird, unterzogen. D. h., das Substrat wird nach der Reinigung mit reinem Wasser getrocknet.

Fig. 2(a) ist eine Ansicht, die eine Skizze eines Sprühreinigers zeigt, und Fig. 2(b) ist eine Ansicht, die eine Skizze eines Drehreinigers zeigt.

In Fig. 2(a) bezeichnet das Bezugszeichen 10 ein Glasplattensubstrat, das Bezugszeichen 11 bezeichnet Oberflächen- und Rückseitenbürsten zum Schleifen und Reinigen der Oberfläche und der Rückseite des Glasplattensubstrats 10, das Bezugszeichen 12 bezeichnet eine Innenrandbürste zum Schleifen und Reinigen des Innenrands der Glasplatte 10 und die Bezugszeichen 13 und 14 bezeichnen Außenrandbürsten zum Schleifen und Reinigen des Außenrands, die eine umgekehrte rotierende Außenrandbürste 13 bzw. eine normal rotierende Außenrandbürste 14 umfassen.

Ferner bezeichnen die Bezugszeichen 15 und 16 Sprühdüsen zum Schleifen und Reinigen des Glasplattensubstrats 10 durch Zerstäuben eines reinen Wasserstrahls darauf, und die Bezugszeichen 17 und 18 bezeichnen Düsenlöcher davon, und das Bezugszeichen 19 bezeichnet eine Bestäubungsschutzabdeckung. Bei dem Schleifen und Reinigen des Glasplattensubstrats durch den in Fig. 2(a) gezeigten Sprühreiniger wird zunächst die Glasplatte 10 darauf angebracht, während reines Wasser aus den Sprühdüsen 15 und 16 zerstäubt wird. Die Oberflächen- und die Rückseitenbürsen 11 werden rotiert, um dadurch die Oberfläche und die Rückseite der Platte zu schleifen und zu reinigen. Während des Schleifens und Reinigens der Oberfläche und der Rückseite wird bei dieser Gelegenheit die Innenrandbürste 12 umgekehrt rotiert, ferner werden die normal rotierende Außenrandbürste 14 und die umgekehrt rotierende Außenrandbürste 13 entsprechend rotiert, die Innenrandbürste 12 wird umgekehrt rotiert, um dadurch den Innenrandabschnitt der Platte 10 zu schleifen und zu reinigen.

Beim Reinigen und Trocknen des Glasplattensubstrats 10 unter Verwendung des in Fig. 2(b) gezeigten Drehreinigers,

# DE 199 38 786 A 1

wird zunächst das Glasplattensubstrat 10 auf den Träger 20 angebracht. Während das Plattensubstrat 10 langsam rotiert wird, wird warmes reines Spülwasser aus den Düsen für warmes reines Spülwasser auf der Oberfläche und der Rückseite des Plattensubstrats zerstäubt, um dadurch in dem vorangehenden Schritt verwendete Säure oder dergleichen zu neutralisieren. Anschließend wird das Plattensubstrat 10 mit hoher Geschwindigkeit rotiert, um dadurch auf der Oberfläche und der Rückseite haftende Reinigungslösung, Spülösung oder dergleichen wegzublasen und um dadurch das Substrat zu trocknen.

Mit dem auf diese Weise bereitgestellten Glasplattensubstrat wird danach ein zehn Tage langer Korrosionsbeständigkeits test bei 80°C und einer relativen Feuchtigkeit von 90% durchgeführt, und die Substratauhigkeit und eine maximale Menge an Vorsprüngen des Glassubstrats wird gemessen.

10 Tabelle 1 zeigt das Ergebnis der Behandlung des Glassubstrats durch das ionische Wasser, und das Substrat wird durch gebildetes aktiviertes ionisches Wasser, dem eine 3%-ige NH<sub>4</sub>Cl-Lösung als Elektrolyt zugegeben ist, behandelt.

Tabelle (1)

	Ionenkonzentration (pH)	Eintauchbedingungen	Ra	Rp
15	unbehandelt		2,7	15
20	2	5 Minuten	2,9	15
	3	10 Minuten	2,7	16
25	4	15 Minuten	2,8	17
	5	20 Minuten	2,9	19
30	3	10 Minuten (bei 80°)	3,2	18
	4	10 Minuten (bei 80°)	3,2	19
	5	10 Minuten (bei 80°)	3,1	18
35	6	10 Minuten (bei 80°)	3,1	18

In Tabelle 1 bezeichnet die Bezeichnung Ra die durchschnittliche Rauigkeit einer Mittellinie auf einer Anfangsstufe und ist ein Wert, der durch Probenentnahme eines Abschnitts mit einer gemessenen Länge einer Rauigkeitskrümmung in Richtung einer Mittellinie davon und arithmetisches Mitteln eines Absolutwerts einer Abweichung zwischen der Mittellinie des entnommenen Abschnitts und einer Rauigkeitskrümmung erhalten wird, und die Bezeichnung Rp bezeichnet speziell den Unterschied zwischen einer maximalen Spitzenhöhe und einer minimalen Vertiefungstiefe auf der gemessenen Linie oder den sogenannten Spitze-zu-Spitze-Wert von Maximum und Minimum.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, wird gefunden, daß die Oberflächenrauhigkeit des Glassubstrats selbst dann nicht durch die Behandlung verschlechtert wird, wenn das Substrat in anodisch elektrolysiertes Wasser mit der Ionenkonzentration eines pH's von etwa 2 bis 6 eingetaucht wird.

45 Ferner wird mit dem ionenbehandelten Glassubstrat zehn Tage lang ein Art Halbleiterbewertungsstandard darstellender Test bei 80°C und 90% relativer Feuchtigkeit durchgeführt, um einen maximalen Oberflächenvorsprung der Oberfläche des Glassubstrats zu verifizieren.

Zum Vergleich ist Fig. 3 ein Diagramm, das einen Zustand von Vorsprüngen auf einer Oberfläche eines Substrats zeigt, die durch Korrosion eines Glassubstrats bei einer Isopropylalkohol-Dampfbehandlung nach der normalen Behandlung mit reinem Wasser hervorgerufen wird, und unter Verwendung eines Kraftmikroskops (AFM, atomic force microscope) aufgenommen ist.

Wie aus Fig. 3 ersichtlich ist, wird gefunden, daß Ra und Rp der behandelten Probe nach dem zehn Tage langen Korrosionsbeständigkeits test bei 80°C und 90% relativer Feuchtigkeit beinahe unverändert bleiben.

Ferner sind Fig. 4, Fig. 5 und Fig. 6 jeweils Diagramme, die als Meßergebnis zeigen, daß durch Zerfall oder dergleichen wie vorstehend genannt hervorgerufene ausgefallene Alkalikomponenten und Korrosionsvorsprünge durch die Reinigung mit aktiviertem ionischem Wasser überwiegend entfernt werden und daß die Oberfläche des Substrats abgeflacht wird, und Fig. 5 und Fig. 6 sind ähnlich wie Fig. 3 mit dem Kraftmikroskop (AFM) aufgenommen.

Wenn die Oberfläche des Glassubstrats des alkaliionenaustauschverstärkten Typs unter Bedingungen hoher pH-Ionenkonzentration behandelt wird, wird im allgemeinen die Glasmatrix zerstört und die Korrosion der Oberfläche des Glassubstrats wird beschleunigt. Wenn jedoch, wie in Tabelle 1 gezeigt, die Oberfläche des Glassubstrats durch anodisch elektrolysiertes Wasser mit einer geeigneten pH-Konzentration behandelt wird, d. h. bei dieser Ausführungsform anodisch elektrolysiertes Wasser mit einer pH-Konzentration (Ionenkonzentration) von 2 bis 6, wird die Glasmatrix des Glassubstrats nicht zerstört und auf der Oberfläche des Glassubstrats vorliegende Alkalimetalle werden entfernt. Infolgedessen wird, wie aus den Fig. 4 bis 6 ersichtlich ist, gefunden, daß die Korrosionsbeständigkeit des Glassubstrats beträchtlich verbessert ist.

Ferner ist bei einem durch Eintauchen in anodisch elektrolysiertes Wasser mit einer Ionenkonzentration des pH's von etwa 5 bis 6 behandelten Glassubstrat die Konzentration von Laage auf der Oberfläche gering, und demzufolge ist die Menge an adsorbierten Wasser gering, und das Glassubstrat ist als Magnetspeicherträger mit hoher Dichte geeignet.

# DE 199 38 786 A 1

D. h., obwohl bei dem abschließenden Schleifschritt bei der Herstellung des Glassubstraträgers eine Alkalikomponenten einschließende Schleiflösung verwendet wird, um die Oberflächenrauhigkeit des Substrats zu verbessern, zerstören die Komponenten infolge der in der Schleiflösung vorliegenden Alkalikomponenten die das Gerüst des Glasträgers bildenden Si-O-Bindungen durch Umsetzung mit einer in dem Schleifschritt hergestellten Silicatkompone, und demzufolge wird die Oberflächenhärté deutlich verringert. Demzufolge werden die Alkalikomponente durch Eintauchen des Substrats in das ionische Wasser bei dem abschließenden Schleifschritt entfernt, und die Entalkalierungsbehandlung und Ätzbehandlung werden gleichzeitig bei der Oberfläche durchgeführt, bei der die Oberflächenrauhigkeit verbessert ist, und die Oberflächenhärté und die Korrosionsbeständigkeit können verbessert werden.

Gemäß des Verfahrens der Reinigung des Magnetplattensubstrats des ionenaustauschverstärkten Typs unter Verwendung des Oxoniumionen einschließenden ionischen Wassers wie vorstehend genannt kann die Konzentration der Alkalikomponenten auf der Oberfläche des Substrats erniedrigt werden, ohne die Oberflächenrauhheit zu verschlechtern, und Effektivität kann hinsichtlich der Vermeidung der Korrosion des Substrats, was ein problematischer Punkt des Substrat-Typs ist, der Förderung des S/N-Verhältnisses des Trägers und der Verhinderung der Korrosion des Magnetspeicherfilms erwartet werden. Die verwendete Ionenkonzentration kann geeignet in Übereinstimmung mit der Glaszusammensetzung und der Bedingung der Ionenverstärkung geändert werden.

D. h. erfundungsgemäß wird einem Phänomen Aufmerksamkeit gewidmet, bei dem die Diffusion von Alkalimetallen in Glas durch Oxoniumionen  $H_3O^+$  deutlich beschleunigt ist, und das eine Anzahl von Oxoniumionen einschließende anodisch elektrolysierte Wasser wird insbesondere bei der Reinigung des Magnetplattensubstrats des ionenaustauschverstärkten Typs verwendet. Das anodisch elektrolysierte Wasser wird durch Elektrolyse von Wasser bereitgestellt, ist sehr aktiv und wird selektiv durch Alkalimetallkomponenten auf der Oberfläche des Glassubstrats substituiert. Infolgedessen kann die Alkalikomponentenkonzentration auf der Oberfläche des Glassubstrats vermindert werden. Ferner ist kennzeichnend, daß die Substitutionsreaktion mit den Alkalikomponenten selektiv durchgeführt wird und demzufolge durch die geeignete Einstellung einer gewünschten Konzentration des verwendeten anodisch elektrolysierten Wassers ein bedeutender Effekt erreicht wird, bei dem nur die Alkalionenkonzentration auf der Oberfläche des Glassubstrats vermindert werden kann, ohne die Oberflächenrauhigkeit des Glassubstrats zu verschlechtern.

Ferner kann gemäß des anodisch elektrolysierten Wassers im allgemeinen die Molekülgroße vermindert sein, und demzufolge ist die Durchlässigkeit der Moleküle in die Mikrorisse des Glassubstrats exzellent und das anodisch elektrolysierte Wasser kann leicht in die Risse eindringen, und demzufolge können, selbst wenn die Alkalikomponenten in den Rissen vorliegen, die Alkalikomponenten in den Rissen wirksam entfernt werden. Ferner können andere Grundionen als Oxoniumionen in einer vergleichsweise geringen Menge vorliegen, und demzufolge wird ein Effekt erreicht, bei dem nach der Reinigungsbehandlung unter Verwendung von anodisch elektrolysiertem Wasser keine spezielle Reinigungslösung unter Verwendung von Säuren oder Basen benötigt wird, die Reinigung unter Verwendung von reinem Wasser ausreichend ist und kein Bedarf an der Durchführung eines zusätzlichen Reinigungsschritts besteht, der bei der herkömmlichen Technologie erforderlich ist.

Das Reinigungsverfahren ist auf diese Art zusammengesetzt und demzufolge besteht kein Bedarf der Verwendung von Isopropylalkohol und einer Isopropylalkohol-Dampftrocknungsstrecke in einem Reinigungsbehälter wie bei der herkömmlichen Technologie. Alle Reinigungsschritte können unter Verwendung von ultrareinem Wasser durchgeführt werden, und die Einrichtung kann durch diesen Effekt einfach und billig aufgebaut werden.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Hochpräzisionsreinigung eines Glassubstrats, wobei ein Substrat aus Glas (einschließlich kristallisiertem Glas), nachdem es durch Schleifen geglättet worden ist, in durch elektrische Polarisation erzeugtes aktivierte ionisches Wasser eingetaucht wird oder durch das aktivierte ionische Wasser gereinigt wird und in dem Reinigungsschritt, nachdem das Glassubstrat durch Schleifen geglättet wurde, an einer Oberfläche des Glassubstrats haftende Alkalikomponenten und durch Zerfallen zersetzte Metallionen oder Ionen von Verbindungen von diesen entfernt werden.
2. Verfahren zur Hochpräzisionsreinigung eines Glassubstrats nach Anspruch 1, wobei die an der Oberfläche des Glassubstrats haftenden, durch Zerfallen zersetzen Metallionen oder die Ionen von Verbindungen von diesen Alkalimetallionen sind.
3. Verfahren zur Hochpräzisionsreinigung eines Glassubstrats nach Anspruch 1, wobei das aktivierte ionische Wasser anodisch elektrolysiertes Wasser ist.
4. Verfahren zur Hochpräzisionsreinigung eines Glassubstrats nach Anspruch 1, wobei das aktivierte ionische Wasser anodisch elektrolysiertes Wasser mit einem pH von 2,0 bis 5,0 oder einem pH von 8,0 bis 11,0 ist.
5. Verfahren zur Hochpräzisionsreinigung eines Glassubstrats nach Anspruch 1, wobei das durch die elektrische Polarisation erzeugte aktivierte ionische Wasser anodisch elektrolysiertes Wasser unter Verwendung von Ammoniumsalzen (Ammoniumchlorid, Ammoniumcarbonat, Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat, Ammoniumhydroxid, Ammoniumphosphat und dergleichen) als bei einer Elektrolyse verwendeten Elektrolyten ist, welches irgendwelche von  $H^+$ -Ionen,  $NH_4^+$ -Ionen und/oder Ionen von  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  und/oder  $PO_4^{3-}$  einschließt, und welches durch Auswahl der Ammoniumsalze in Übereinstimmung mit den Tonarten der an der Oberfläche des Glassubstrats haftenden, durch Zerfall zersetzen Metallionen oder der Ionen von Verbindungen von diesen erzeugt wird.

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**

Fig. 1

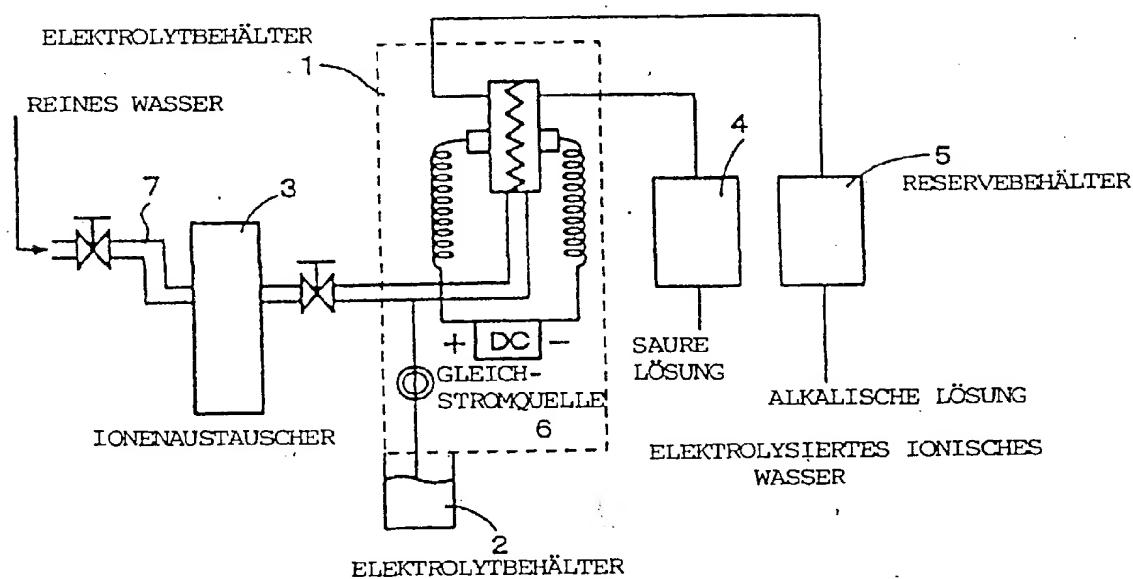
SKIZZE EINES GERÄTS ZUR ERZEUGUNG VON  
ANODISCH ELEKTROLYSIERTEM WASSER

Fig. 2

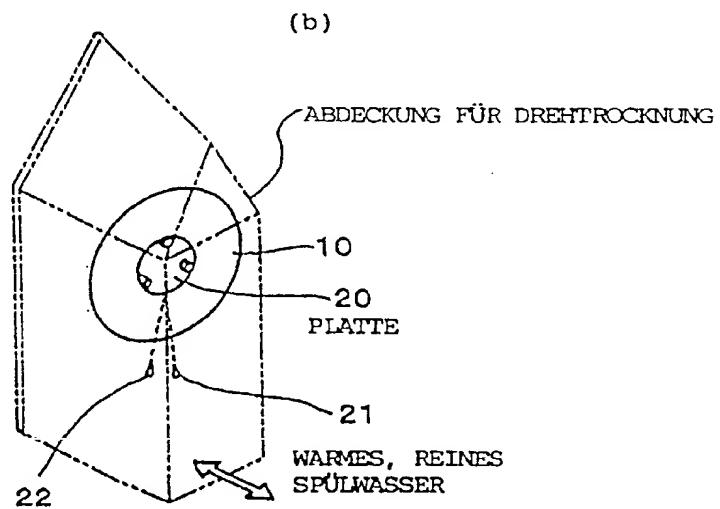
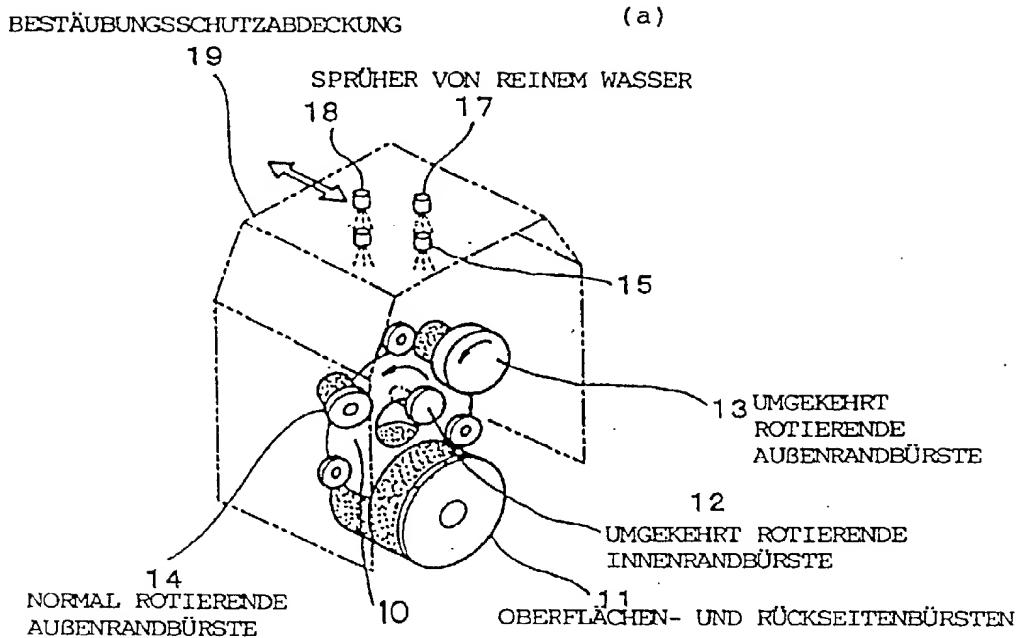


Fig.3

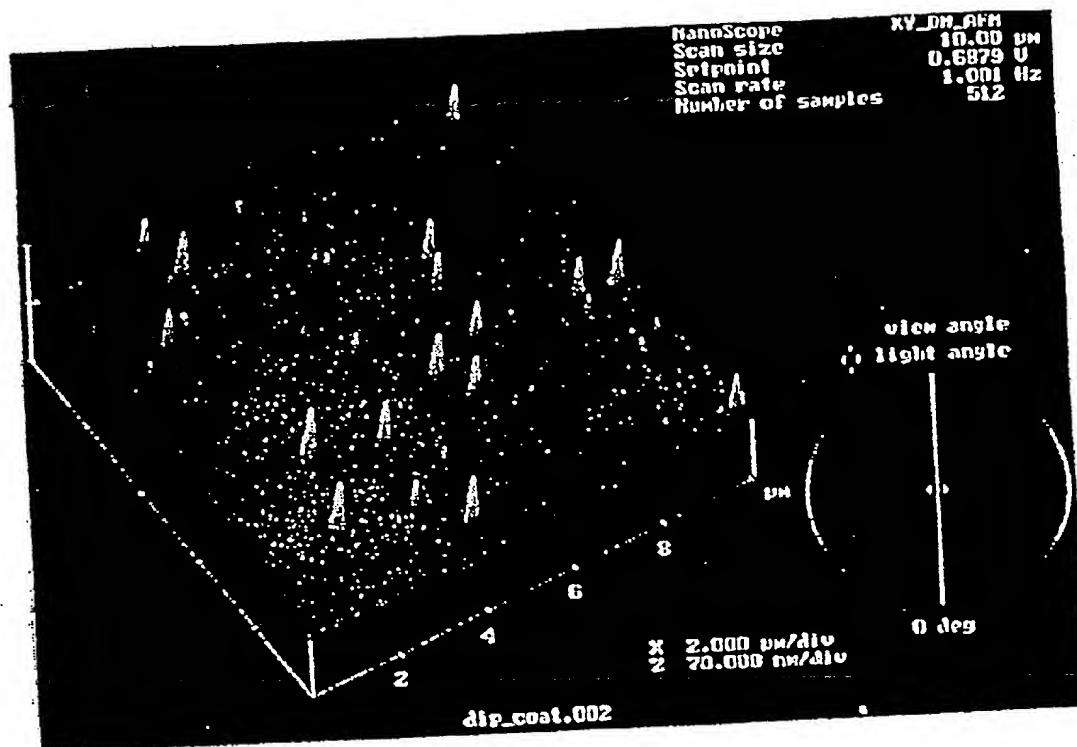


Fig. 4

RECIPE SEQUENCE DATA ANALYSIS CONFIG CALID DIAG EXIT  
SEQUENCE DATA

Part ID: THJ ALKOXIDE		Sequence ID: R23 E 4 Locations				1 Recipe Units: Angstroms	
Step	Ra	Rp	Rv	Rt	Wa	Wt	
Mean:	4	5	21	-20	41	9	52
StDev:	7	1	1	-4	3	3	15
Min:	-7	4	20	-25	38	5	35
Max:	18	6	23	-17	46	13	65
Range:	17	2	3	8	8	8	31
Loc							
1	8	8	21	-20	16	13	65
2	10	5	22	-21	43	18	63
3	6	4	23	-17	40	5	35
4	-7	4	20	-18	38	7	46

X= 82000 Y=105000 θ= 0.000

RECIPE SEQUENCE DATA ANALYSIS CONFIG CALIB DIAG EXIT

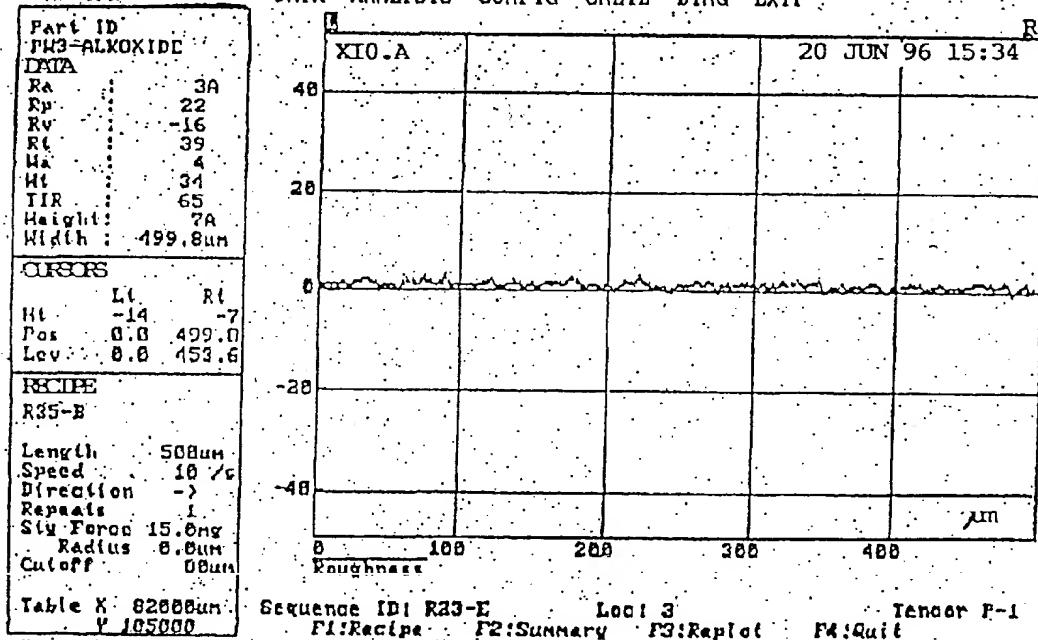


Fig.5

## RAUHIGKEITSANALYSE

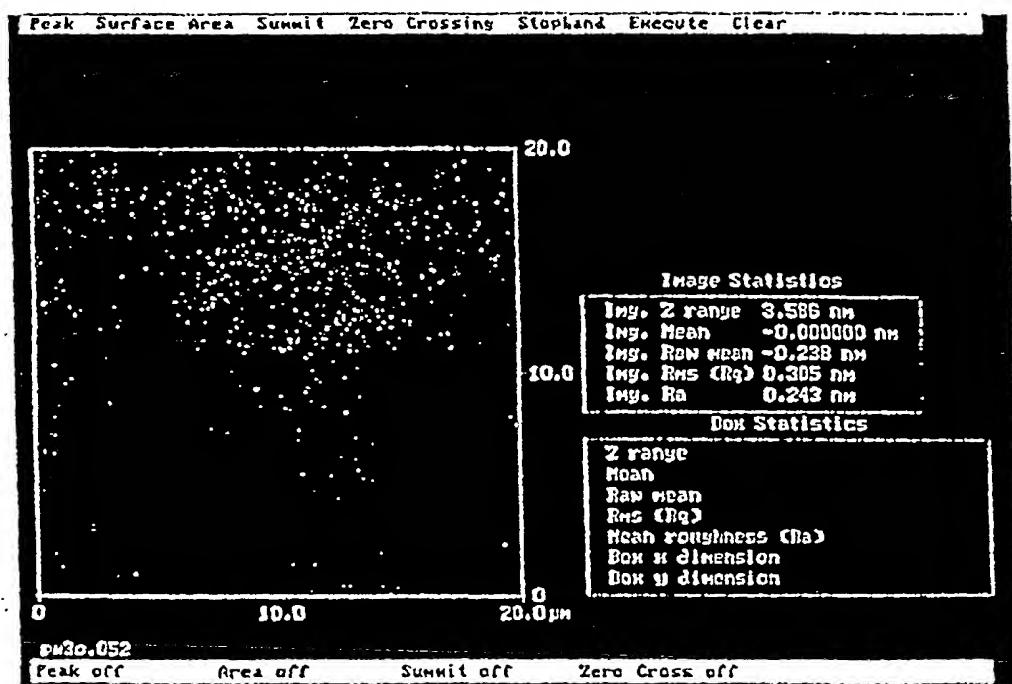


Fig. 6

